

**WEST**☐ **Generate Collection** **Print**

L7: Entry 10 of 12

File: DWPI

May 22, 1998

DERWENT-ACC-NO: 1998-352832  
DERWENT-WEEK: 199942  
COPYRIGHT 2003 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Optical recording medium - contains organic pigment on substrate,  
nitroso-di:phenyl-amine derivative and bisphenol di-thiol complex in the recording  
layer

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE

HITACHI MAXELL KK

CODE

HITM

PRIORITY-DATA: 1996JP-0304096 (October 30, 1996)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 10134413 A	May.22, 1998		007	G11B007/24

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DATE	APPL-NO	DESCRIPTOR
JP 10134413A	October 30, 1996	1996JP-0304096	

INT-CL (IPC): B41 M 5/26; C09 B 57/00; G11 B 7/24

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 10134413A

BASIC-ABSTRACT:

A recording layer contains an organic pigment is provided on a substrate. Light irradiation records and reproduces information. A nitrosodiphenylamine deriv. and a bisphenyl dithiol complex are contained in the recording layer.

USE - Optical recording medium is a write once read many optical recording medium.

ADVANTAGE - A combination of the nitrosodiphenylamine deriv. and the bisphenyl dithiol complex provides the organic pigment, partic., a cyanine-based pigment with dramatically enhanced light resistance. The resulting optical recording medium has superior preservation and durability.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/2

TITLE-TERMS: OPTICAL RECORD MEDIUM CONTAIN ORGANIC PIGMENT SUBSTRATE NITROSO DI  
PHENYL AMINE DERIVATIVE BISPHENOL DI THIOL COMPLEX RECORD LAYER

DERWENT-CLASS: E12 E14 G06 L03 P75 T03 W04

CPI-CODES: E05-L; E05-M; E05-N; E10-A03; E10-E01; G06-C06; G06-D07; G06-F05;  
L03-G04B;

EPI-CODES: T03-B01; W04-C01;

## CHEMICAL-CODES:

## Chemical Indexing M3 \*01\*

## Fragmentation Code

G010 G011 G012 G013 G019 G020 G021 G040 G100 G112  
G221 H1 H102 H103 H141 H142 H600 H641 K0 K7  
K752 M1 M111 M112 M121 M143 M210 M211 M212 M213  
M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224 M225 M226  
M231 M232 M233 M240 M273 M280 M281 M282 M320 M414  
M510 M520 M532 M533 M540 M782 M903 M904 Q348 Q454  
R043

## Markush Compounds

199831-IWQ01-K 199831-IWQ01-M

## Chemical Indexing M3 \*02\*

## Fragmentation Code

A400 A426 A428 A500 A600 A960 C710 G010 G011 G012  
G013 G014 G015 G016 G017 G018 G019 G020 G021 G029  
G040 G100 G112 G113 G221 G299 H103 H141 H142 H143  
H4 H498 H600 H608 H609 H641 H642 H643 H9 J5  
J598 J9 M1 M111 M112 M119 M121 M135 M210 M211  
M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221 M222 M223 M224  
M225 M226 M231 M232 M233 M240 M273 M280 M281 M282  
M283 M311 M321 M343 M349 M371 M391 M411 M414 M510  
M520 M532 M533 M540 M630 M782 M903 M904 Q348 Q454  
R043

## Markush Compounds

199831-IWQ02-K 199831-IWQ02-M

## Chemical Indexing M3 \*03\*

## Fragmentation Code

A428 A960 C710 G011 G015 G100 H4 H498 H5 H542  
H581 H6 H602 H641 H8 H9 J5 J598 J9 M1  
M121 M135 M210 M211 M272 M282 M311 M312 M321 M332  
M342 M343 M349 M371 M383 M391 M411 M414 M510 M520  
M532 M540 M630 M782 M903 M904 Q348 Q454 R043

## Markush Compounds

199831-IWQ03-K 199831-IWQ03-M

## Chemical Indexing M4 \*04\*

## Fragmentation Code

B634 D012 D013 D014 D016 D019 D021 D022 D029 D601  
D602 E310 E350 E399 E400 E499 E540 E570 E599 E600  
E699 E870 E880 E899 G010 G019 G020 G021 G029 G040  
G100 G111 G112 G113 G221 G299 H102 H141 H142 H143  
H181 H201 H600 H608 H609 H641 H642 H643 H7 H724  
H725 K0 L7 L721 M1 M122 M126 M129 M134 M143  
M149 M210 M211 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221  
M222 M223 M224 M225 M226 M231 M232 M233 M240 M273  
M280 M281 M282 M283 M313 M315 M321 M332 M343 M411  
M412 M512 M520 M531 M532 M533 M540 M782 M903 M904  
Q348 Q454 R043 W003 W030 W334

## Markush Compounds

199831-IWQ04-K 199831-IWQ04-M

## Chemical Indexing M4 \*05\*

## Fragmentation Code

D014 D016 D019 E160 E199 H1 H181 H2 H201 H7  
H720 H725 K0 L7 L721 M1 M126 M134 M210 M211  
M213 M231 M240 M273 M282 M283 M315 M321 M332 M343  
M412 M512 M520 M530 M540 M782 M903 M904 Q348 Q454  
R043 W003 W030 W334

## Ring Index

02933

## Markush Compounds

199831-IWQ05-K 199831-IWQ05-M

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1998-108658

Non-CPI Secondary Accession Numbers: N1998-275958

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-134413

(43) 公開日 平成10年(1998) 5月22日

(51) Int.Cl.<sup>8</sup>

識別記号

F I

G 1 1 B 7/24

5 1 6

G 1 1 B 7/24

5 1 6

B 4 1 M 5/26

C 0 9 B 57/00

Z

C 0 9 B 57/00

B 4 1 M 5/26

Y

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平8-304096

(22) 出願日 平成8年(1996)10月30日

(71) 出願人 000005810

日立マクセル株式会社

大阪府茨木市丑寅1丁目1番88号

(72) 発明者 長野 秀樹

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(72) 発明者 長瀬 義幸

大阪府茨木市丑寅一丁目1番88号 日立マ  
クセル株式会社内

(74) 代理人 弁理士 川北 喜十郎 (外1名)

(54) 【発明の名称】 光記録媒体

(57) 【要約】

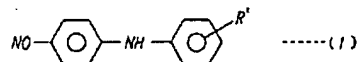
【課題】 耐光性及び保存安定性に優れた有機色素記録層を有する光記録媒体を提供する。

【解決手段】 基板上にシアニン系色素を含む記録層を備えた追記型の光記録媒体である。記録層は下記一般式

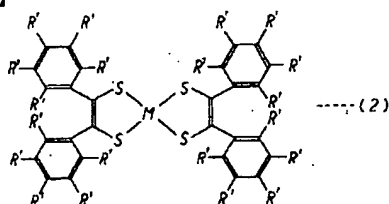
(1) のニトロソジフェニルアミン誘導体と下記一般式

(2) のビスフェニルジチオール錯体とを含む。シアニン系色素の耐光性が著しく向上する。

【化1】



【化2】



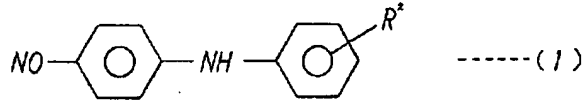
## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に有機色素を含む記録層を備え且つ光照射により情報が記録・再生される光記録媒体において、記録層中にニトロソジフェニルアミン誘導体とビスフェニルジチオール錯体とを含むことを特徴とする上記光記\*

\* 録媒体。

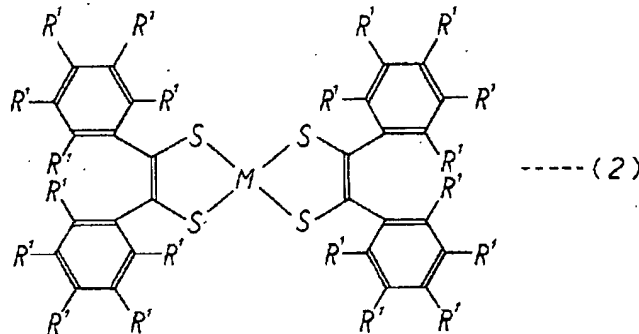
【請求項2】 上記ニトロソジフェニルアミン誘導体が下記一般式(1)で表され且つ上記ビスフェニルジチオール錯体が下記一般式(2)で表されることを特徴とする請求項1に記載の光記録媒体。

【化1】



(式中、R² は、アルキル基、アニール基、ジアルキルアミノ基、水素原子またはハロゲン原子を示す) ※

※【化2】



(式中、R¹ は、それぞれ、同一でも異なってもよく、アルキル基、アニール基、ジアルキルアミノ基、水素原子またはハロゲン原子を示し、Mは遷移金属を示す)

【請求項3】 上記有機色素がシアニン系色素である請求項1または2に記載の光記録媒体。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する分野】本発明は、有機色素を含む記録層を備えた光記録媒体に関し、さらに詳細には耐光性、保存安定性に優れた高感度の追記型光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、情報化技術の発達により、小型で且つ大容量の記録媒体である光記録媒体が使用されている。かかる光記録媒体は、CD（コンパクトディスク）、DVD等の再生専用媒体、1回のみ書き込みが可能な追記型記録媒体、及び光磁気ディスクに代表される書換え型媒体に分類される。これらのうち追記型記録媒体として、記録層に有機色素を用いたものが知られている。

【0003】特開平2-168446号公報には、高い反射率を有し且つ情報の再生に関してはCDフォーマットに準拠する出力信号が得られる追記型のCD、すなわち、CD-R（コンパクトディスク レコーダブル）が開示されている。この追記型CDは、プリフォーマットパターンが形成された基板面上に有機色素から構成された記録層、反射層及び保護層が順次積層された構造を有しており、情報の記録の際にはレーザー光を記録層に照★50

★射し、レーザー光の熱エネルギーによって記録層を構成する有機色素を変質させてその光学的特性を変化させるとともに、記録層の下地である透明基板の一部を変形させて記録を行なう。

【0004】上記のような追記型の光記録媒体の記録層に用いられる有機色素としてはシアニン系色素が知られている（特開昭58-112790号等）。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、シアニン系色素層は、一般に、太陽光、再生レーザー等の光により劣化し易い。この劣化の原因として自動酸化、紫外線による色素分子の開裂等が挙げられるが、主には有機色素層中で、酸素が一重項電子状態に励起され、この一重項酸素が色素分子内の不飽和基と反応するためであると考えられる。記録層を構成する有機色素の耐光性を向上させるため、記録層に一重項酸素クエンチャーを添加した光記録媒体が特開昭59-55795号公報等において提案されているが、その耐光性は未だ十分ではない。

【0006】特開平2-300288号公報において、光記録媒体の有機色素材料に劣化抑制剤としてニトロソジフェニルアミン誘導体を含有させることによって光記録媒体の耐光性及び保存安定性を向上させる技術が開示されているが、耐光性は十分とはいえなかった。

【0007】本発明は、上記従来技術の欠点を解消するものであって、その目的はレーザー光を用いて記録・再生を行なう光記録媒体において、耐光性および保存安定

性に優れた有機色素記録層を有する光記録媒体を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは記録層の色素、特にシアニン色素の耐光性を向上させるための添加物について鋭意研究・検討したところ、ニトロソジフェニルアミン誘導体とビスフェニルジチオール錯体とを組み合わせることで記録層中に用いることにより著しく耐光性が向上することを見出した。

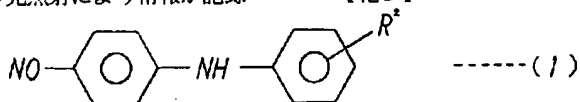
【0009】すなわち、本発明に従えば、基板上に有機色素を含む記録層を備え且つ光照射により情報が記録・\*

\*再生される光記録媒体において、記録層中にニトロソジフェニルアミン誘導体とビスフェニルジチオール錯体とを含むことを特徴とする上記光記録媒体が提供される。

【0010】ニトロソジフェニルアミン誘導体として下記一般式(1)で表わされた化合物が好ましい。一般式(1)で表わされた化合物は後述するビスフェニルジチオール錯体と組み合わせて使用することにより、有機色素を含む記録層の一重項酸素クエンチャーとして特に良好に作用する。

【0011】

【化3】



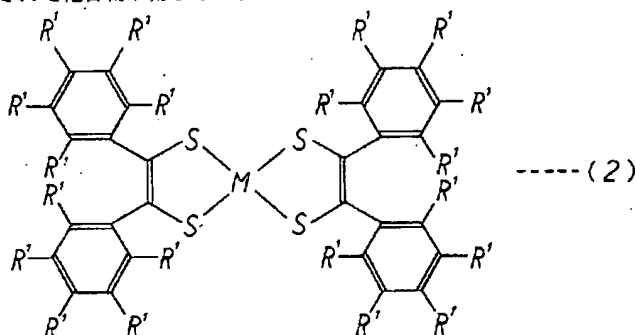
【0012】式中、 $R^2$  は、炭化水素基、水素原子またはハロゲン原子を示す。 $R^2$  が炭化水素基の場合、例えば、メチル基等のアルキル基、ジアルキルアミノ基、アリール基等の芳香族炭化水素基が好ましい。

【0013】上記ビスフェニルジチオール錯体として、下記一般式(2)で表わされた化合物が好ましい。一般※

※式(2)で表わされた化合物は、前述の一般式(1)で表わされたニトロソジフェニルアミン誘導体と併用することにより有機色素を用いた記録層の一重項酸素クエンチャーとして特に良好に作用するからである。

【0014】

【化4】



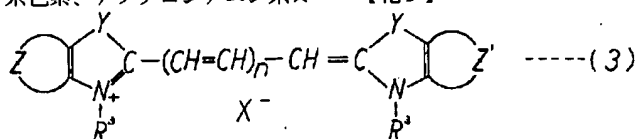
【0015】式中、 $R^1$  は、同一または異なってもよく、炭化水素基または水素を示す。 $R^1$  が炭化水素基の場合、例えば、メチル基等のアルキル基、アリール基等の芳香族炭化水素基になり得る。また、式中、MはNi, Fe等の遷移金属を示す。

【0016】記録層に含まれる有機色素として、シアニン系色素、フタロシアニン系色素、ナフトロシアニン系★

★色素、アズレニウム系色素、ナフトキノ系色素、アントラキノ系色素を用いることができ、本発明ではシアニン系色素が好適である。シアニン系色素として、下記一般式(3)で表わされたシアニン化合物が追記型の光記録媒体の記録層として特に好ましい。

【0017】

【化5】



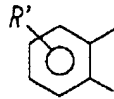
【0018】式中、 $R^3$  は、同一または異なってもよく、アルキル基、アニール基、ジアルキルアミノ基、水素原子またはハロゲン原子を示す。 $R^3$  が炭化水素の場合、例えば、メチル基、アルキル基、アリール基等の芳香族炭化水素基になり得る。式中、 $X^-$  は陰イオンを示し、 $I^-$ ,  $Cl^-$  等のハロゲンイオン、 $ClO_4^-$ ,  $BF_4^-$

☆ $^-$ 等が挙げられる。式中、Z、Z' は芳香族基を示し、下記式(a)~(f)で表される芳香族基を持つシアニン系色素が追記型の光記録媒体の記録層として特に好ましい。式中、ZとZ'は同一でも異なってもよい。

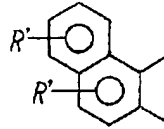
【0019】

【化6】

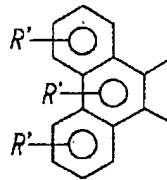
5



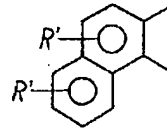
----- (a)



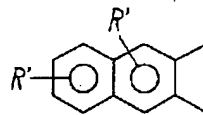
----- (b)



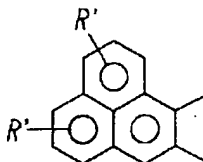
----- (c)



----- (d)



----- (e)



----- (f)

【0020】式中、R' は、同一または異なってもよく、アルキル基、アニール基、ジアルキルアミノ基、水素原子またはハロゲン原子を示す。式中、YはS、C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>、O、Se等が挙げられる。

【0021】ニトロソジフェニルアミン誘導体とビスフェニルジチオール錯体を組み合わせて記録層に添加することによりシアニン系色素の耐光性が著しく向上する理由は現時点では明確ではないが、これらの添加物がシアニン系色素と静電的結合し、それによってシアニン系色素が安定化するためであると考えられる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明の光記録媒体の実施の形態及び実施例を図面を参照しながら具体的に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0023】図1及び図2に本発明に従う追記型光記録媒体の要部断面図及び平面図をそれぞれ示す。光記録媒体10は片面にプリビット6及び案内溝5としてプリフォーマットパターンが形成された透明基板1と、透明基板1のプリフォーマットパターン面に形成された色素層\* 50

\* (記録層) 2と、色素層2上に積層された反射層3と、反射層3上の保護層4とから基本的に構成されている。

【0024】透明基板1は、例えば、ポリカーボネート、ポリメチンメタクリレート、ポリメチルペンテン、エポキシ等の透明樹脂材料を射出成形することにより、あるいはガラスなどの透明セラミック板の片面に光硬化性樹脂のレプリカ層を形成する方法(いわゆる2P法)によって中心部にセンター孔7を有する円盤状に形成される。透明基板1は上記の製法に限らず任意の知られた方法を用いて製造することができる。下記実施例においてはポリカーボネート基板1を用いた。

【0025】プリフォーマットパターンは図2の平面図に示したように、記録/再生用のレーザビームを追従させるための案内溝5、案内溝5によって確定される記録トラック8及びアドレスや基準クロックを示すプリビット6から構成されている。案内溝5はセンター孔7の中心と同心の渦巻き状もしくは同心円状に形成される。また、この案内溝をウォブル溝とすることで種々の情報をこのウォブルから検出することもできる。また、案内溝

5及びプリビット6は、それぞれ異なる深さに形成することもできる。

【0026】色素層2には、シアニン系色素等の色素、ニトロソジフェニルアミン誘導体及びビスフェニルジチオール錯体の混合物の他に、一重項酸素クエンチャー、紫外線吸収剤、赤外線吸収剤、酸化防止剤、還元剤などの劣化防止剤を加えても構わない。また、必要に応じてアクリル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリエステル樹脂、ポリビニルアルコールなどの樹脂も加えてよい。色素層2は、真空蒸着、スパッタ等のドライプロセスにより形成することができるが、本発明であるシアニン系色素、ニトロソジフェニルアミン誘導体及びビスフェニルジチオール錯体の混合物をメタノール、エタノール等のアルコール系、メチルセルソルブ、エチルセルソルブなどのセルソルブ系、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系の溶剤に1~10%溶解させて、スピンコート法により成膜するウェットプロセスを用いるほうが好ましい。色素層を構成する成分の組成はシアニン系色素が60~90重量%、ニトロソジフェニルアミン誘導体が1~39重量%、ビスフェニルジチオール錯体が1~39重量%であることが望ましい。色素層の膜厚は300~3000Å（オングストローム）が好ましく、さらに500~2000Åがより好ましい。

\*【0027】反射層4は金、銀、銅、アルミニウムなど任意の反射性物質またはこれらの材料を主成分とした合金を用いることができる。

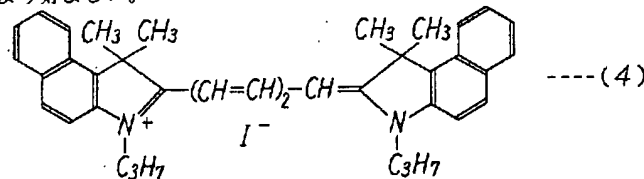
【0028】保護層5はSiO<sub>2</sub>、SiN、AlNなどの無機材料や光硬化性材料などの有機材料を使用することができる。

#### 【0029】実施例1

下記構造式(4)に示すシアニン系色素12重量部と、下記構造式(5)に示すニトロソジフェニルアミン誘導体4重量部と、構造式(6)に示すビスフェニルジチオール錯体4重量部を、1, 2-ジクロロエタン240重量部とエチルセルソルブ240重量部の混合溶媒に溶解した。得られた溶液を0.5μmのフィルターでろ過した後、片面にプリフォーマットパターンが凹凸状に形成されたポリカーボネート基板にスピンコートにより塗布し、膜厚100nmの色素層（記録層）を形成した。色素層上に金をスパッタリングにより積層し、膜厚80nmの金の反射層を成膜した。反射層上に紫外線硬化樹脂により膜厚3μmの保護層を形成し、追記型の光ディスクを得た（光ディスクA）。

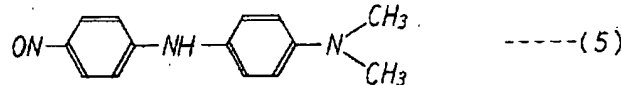
【0030】

【化7】



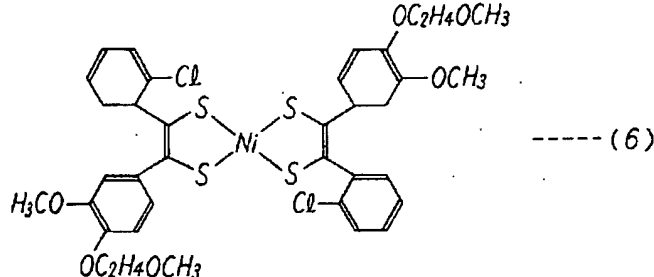
【0031】

※30※【化8】



【0032】

★ ★【化9】



【0033】実施例2

実施例1で用いた構造式(4)のシアニン系色素14重量部と構造式(5)のニトロソジフェニルアミン誘導体3重量部と構造式(6)のビスフェニルジチオール錯体3重量部を、1, 2-ジクロロエタン240重量部とエチルセルソルブ240重量部の混合溶媒に溶解した以外☆50

☆は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した（光ディスクB）。

【0034】実施例3

実施例1で用いた構造式(4)のシアニン系色素16重量部と構造式(5)のニトロソジフェニルアミン誘導体2重量部と構造式(6)のビスフェニルジチオール錯体



2重量部を、1, 2-ジクロロエタン240重量部とエチルセルソルブ240重量部の混合溶媒に溶解した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した(光ディスクC)。

#### 【0035】比較例1

実施例1で用いた構造式(4)のシアニン系色素20重量部を、1, 2-ジクロロエタン240重量部とエチルセルソルブ240重量部の混合溶媒に溶解した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した(光ディスクD)。

#### 【0036】比較例2

実施例1で用いた構造式(4)のシアニン系色素16重量部と構造式(5)のニトロソジフェニルアミン誘導体4重量部を、1, 2-ジクロロエタン240重量部とエチルセルソルブ240重量部の混合溶媒に溶解した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した(光ディスクE)。

#### 【0037】比較例3

実施例1で用いた構造式(4)のシアニン系色素16重量部と構造式(6)のビスフェニルジチオール錯体4重\*20

\*量部を、1, 2-ジクロロエタン240重量部とエチルセルソルブ240重量部の混合溶媒に溶解した以外は、実施例1と同様にして追記型光ディスクを作製した(光ディスクG)。

【0038】上記のようにして得られた追記型光ディスクA～Gの記録層(色素層)を製造する際に用いた添加剤(ニトロソジフェニルアミン誘導体及び/またはビスフェニルジチオール錯体)及び記録層中の添加剤の重量%を表1にまとめて示した。表1中、NDAはニトロソジフェニルアミン誘導体を示し、BPDはビスフェニルジチオール錯体を示す。

【0039】次いで、これらの光ディスクA～Gを、温度65度、相対湿度80%、照度50000Lx(キセノンランプ)環境下に100時間放置した。100時間暴露後、ディスクの保護膜と反射層を剥離し、白色光を照射して各ディスクの波長680nmにおける吸光度を測定した。表2に各ディスクの500時間の暴露前後における吸光度の変化の割合(変化率)を示す。

#### 【0040】

〔表1〕

	ディスクNo.	添加剤	添加剤含量
実施例1	A	NDA+BPD	40%
実施例2	B	NDA+BPD	30%
実施例3	C	NDA+BPD	20%
比較例1	D	なし	0%
比較例2	E	NDA	20%
比較例3	F	BPD	20%

#### 【0041】

〔表2〕

	ディスクNo.	添加剤含量	吸光度変化率(%)
実施例1	A	40%	8.2
実施例2	B	30%	10.4
実施例3	C	20%	25.0
比較例1	D	0%	95.0
比較例2	E	20%	51.7
比較例3	F	20%	72.6

【0042】表2から明らかなように、実施例1～3の光ディスクは比較例1及び2に比較して吸光度の変化率が小さく、長時間の光照射にも耐え得ることがわかる。特に実施例3の光ディスクCは比較例2及び3に比較して、ニトロソジフェニルアミン誘導体とビスフェニルジチオール錯体を単独で用いた場合よりも記録層の耐光性が著しく向上していることがわかる。

#### 【0043】

【発明の効果】本発明の光記録媒体は、有機色素を有する記録層の添加剤としてニトロソジフェニルアミン誘導体とビスフェニルジチオール錯体とを組み合わせ用いたため、有機色素、特にシアニン系色素の耐光性を著しく向上することができ、それゆえ、保存性及び耐久性に※50

※優れた光記録媒体である。

#### 【図面の簡単な説明】

40 【図1】本発明の実施例に従う光記録媒体の概略断面図である。

【図2】本発明の実施例に従う光記録媒体の平面図である。

- 1 基板
- 2 色素層
- 3 反射層
- 4 保護層
- 5 案内溝
- 6 ビット
- 7 センター孔

(7)

特開平10-134413

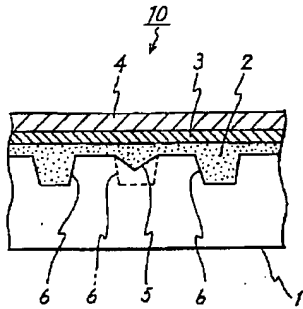
11

12

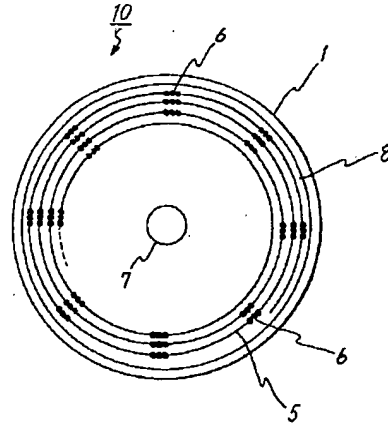
8 トラック

10 光記録媒体

【図1】



【図2】



## \* NOTICES \*

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

## [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention relates to the added type optical recording medium of the high sensitivity which was excellent in lightfastness and preservation stability at the detail of a postscript further about the optical recording medium equipped with the record layer containing an organic coloring matter.

[0002]

[Description of the Prior Art] In recent years, the optical recording medium which is a small and mass record medium is used by development of information technology. This optical recording medium is classified into media only for reproduction, such as CD (compact disk) and DVD, the added type record medium of a postscript in which one writing is possible, and the rewritten type medium represented by the magneto-optic disk. What used the organic coloring matter for the record layer is known as an added type record medium of a postscript among these.

[0003] Added-a postscript type CD with which the output signal which has a high reflection factor and is based on CD format about informational reproduction is obtained, i.e., CD-R, (compact disk recorder bull) is indicated by JP,2-168446,A. It records by making a part of transparent substrate which is the ground of the Records Department deform while this recordable compact disk has the structure where of the laminating of the record layer, the reflecting layer, and the protective layer which consisted of organic coloring matters was carried out one by one on the substrate side in which the preformat pattern was formed, irradiates a laser beam at a record layer in the case of informational record, deteriorates the organic coloring matter which constitutes a record layer with the heat energy of a laser beam and changes the optical property.

[0004] Cyanine system coloring matter is known as an organic coloring matter used for the record layer of the above added-a postscript type optical recording media (JP,58-112790,A etc.).

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, generally a cyanine system pigment layer tends to deteriorate by light, such as sunlight and reproduction laser. Although cleavage of the coloring matter molecule by autoxidation and ultraviolet rays etc. is cited as a cause of this degradation, mainly, in an organic pigment layer, oxygen is excited by the singlet electronic state and it is thought that it is for this singlet oxygen to react with the unsaturation machine in a coloring matter molecule. Although the optical recording medium which added the singlet-oxygen quencher in the record layer is proposed in JP,59-55795,A etc. in order to raise the lightfastness of the organic coloring matter which constitutes a record layer, the lightfastness is not yet enough.

[0006] In JP,2-300288,A, although the technology of raising the lightfastness and preservation stability of an optical recording medium by making the charge of an organic color material of an optical recording medium containing an oximido diphenylamine derivative as a degradation inhibitor was indicated, it was not able to be said that lightfastness was enough.

[0007] this invention cancels the fault of the above-mentioned conventional technology, and the purpose is in offering the optical recording medium which has the organic-coloring-matter record layer excellent in lightfastness and preservation stability in the optical recording medium which performs record and reproduction using a laser beam.

[0008]

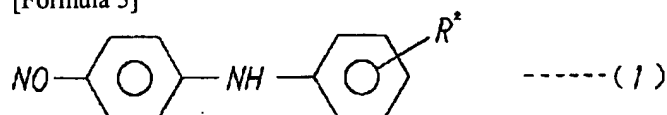
[Means for Solving the Problem] When this invention persons inquired and examined wholeheartedly the additive for raising the lightfastness of the coloring matter of a record layer, especially a cyanine dye, they found out that lightfastness improved remarkably by using into a record layer combining an oximido diphenylamine derivative and a bisphenyl dithiol complex.

[0009] That is, if this invention is followed, in the optical recording medium by which it has a record layer containing an organic coloring matter on a substrate, and information is recorded and reproduced by optical irradiation, the above-mentioned optical recording medium characterized by including an oximido diphenylamine derivative and a bisphenyl dithiol complex in a record layer will be offered.

[0010] The compound expressed with the following general formula (1) as an oximido diphenylamine derivative is desirable. By using it combining the bisphenyl dithiol complex mentioned later, the compound expressed with the general formula (1) acts good especially as a singlet-oxygen quencher of the record layer containing an organic coloring matter.

[0011]

[Formula 3]

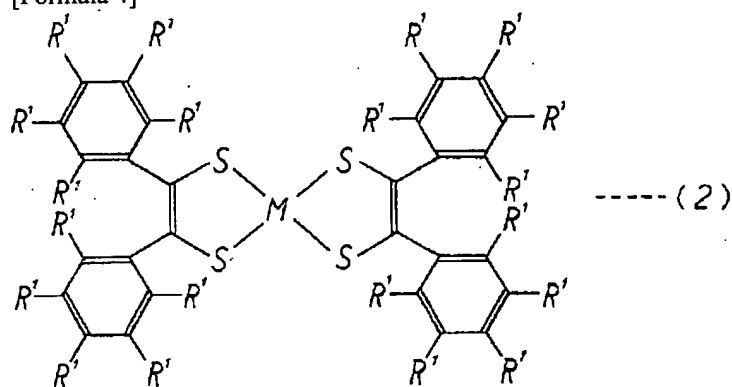


[0012] The inside of a formula, and R2 A hydrocarbon group, a hydrogen atom, or a halogen atom is shown. R2 When it is a hydrocarbon group, aromatic-hydrocarbon machines, such as alkyl groups, such as a methyl group, a dialkylamino machine, and an aryl group, are desirable.

[0013] As the above-mentioned bisphenyl dithiol complex, the compound expressed with the following general formula (2) is desirable. Since the compound expressed with the general formula (2) acts especially good as a singlet-oxygen quencher of the record layer using the organic coloring matter by using together with the oximido diphenylamine derivative expressed with the above-mentioned general formula (1), it comes out.

[0014]

[Formula 4]

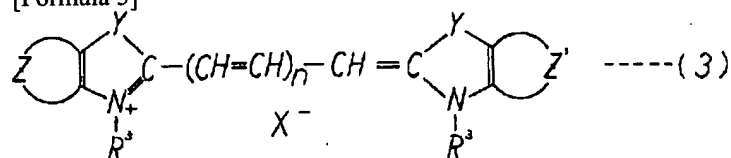


[0015] the inside of a formula, and R1 the same -- or you may differ and a hydrocarbon group or hydrogen is shown R1 When it is a hydrocarbon group, it may become aromatic-hydrocarbon machines, such as alkyl groups, such as a methyl group, and an aryl group. Moreover, M shows transition metals, such as nickel and Fe, among a formula.

[0016] As an organic coloring matter contained in a record layer, cyanine system coloring matter, phthalocyanine system coloring matter, naphthalocyanine system coloring matter, AZURENIUMU system coloring matter, naphthoquinone system coloring matter, and anthraquinone system coloring matter can be used, and cyanine system coloring matter is suitable in this invention. As cyanine system coloring matter, the cyanine compound expressed with the following general formula (3) is desirable especially as a record layer of an added-a postscript type optical recording medium.

[0017]

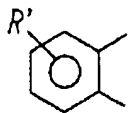
[Formula 5]



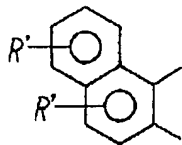
[0018] the inside of a formula, and R3 the same -- or you may differ and an alkyl group, an annealing machine, a dialkylamino machine, a hydrogen atom, or a halogen atom is shown R3 When it is a hydrocarbon, it may become aromatic-hydrocarbon machines, such as a methyl group, an alkyl group, and an aryl group. inside of formula, and X- an anion -- being shown -- I- and Cl- etc. -- halogen ion, ClO4-, BF4-, etc. are mentioned Inside of formula, Z, and Z' shows an aromatic machine, and is the following formula (a). - (f) Cyanine system coloring matter with the aromatic machine with which it is expressed is desirable especially as a record layer of an added-a postscript type optical recording medium. Among a formula, even if Z and Z' is the same, they may differ.

[0019]

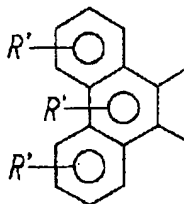
[Formula 6]



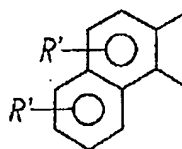
----- (a)



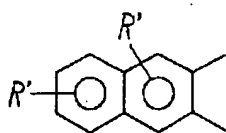
----- (b)



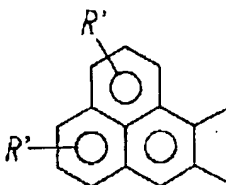
----- (c)



----- (d)



----- (e)



----- (f)

[0020] inside of formula and R' is the same -- or you may differ and an alkyl group, an annealing machine, a dialkylamino machine, a hydrogen atom, or a halogen atom is shown As for Y, S, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, O, Se, etc. are mentioned among a formula.

[0021] Although the reason whose lightfastness of cyanine system coloring matter improves remarkably by adding in a record layer combining an oximido diphenylamine derivative and a bisphenyl dithiol complex is not clear at present, these additives carry out electrostatic combination with cyanine system coloring matter, and it is thought that it is for cyanine system coloring matter to be stable with it.

[0022]

[Embodiments of the Invention] Although the gestalt and example of operation of an optical recording medium of this invention are explained concretely hereafter, referring to a drawing, this invention is not limited to these.

[0023] The important section cross section and plan of the added type optical recording medium of a postscript which follow this invention at drawing 1 and drawing 2 are shown, respectively. The optical recording medium 10 consists of fundamentally the transparent substrate 1 by which the preformat pattern was formed in one side as the pulley pit 6 and a guide rail 5, a pigment layer (record layer) 2 formed in the preformat pattern side of the transparent substrate 1, a reflecting layer 3 by which the laminating was carried out on the pigment layer 2, and a protective layer 4 on a reflecting layer 3.

[0024] that the transparent substrate 1 carries out injection molding of the transparent resin material, such as a polycarbonate, poly methine methacrylate, the poly methyl pentene, and epoxy, or the method (the so-called 2P method) of forming the replica layer of a photoresist in one side of transparent ceramic boards, such as glass, -- a core -- a pin center, large -- it is formed in the shape of [ which has a hole 7 ] a disk The transparent substrate 1 can be manufactured not only using the above-mentioned process but using the learned arbitrary methods. The polycarbonate substrate 1 was used in the following example.

[0025] The preformat pattern consists of pulley pits 6 which show the recording track 8 and the address which are decided by the guide rail 5 for making the laser beam for record/reproduction follow, and the guide rail 5, and a reference clock, as shown in the

plan of drawing 2 . a guide rail 5 -- a pin center, large -- it is formed the shape of the shape of a whorl, and a concentric circle of the center of a hole 7, and this heart Moreover, information various by using this guide rail as a wobble slot is also detectable from this wobble. Moreover, a guide rail 5 and the pulley pit 6 can also be formed in the depth different, respectively.

[0026] You may add degradation inhibitors other than the mixture of coloring matter, such as cyanine system coloring matter, an oximido diphenylamine derivative, and a bisphenyl dithiol complex, such as a singlet-oxygen quencher, an ultraviolet ray absorbent, an infrared-absorption agent, an antioxidant, and a reducing agent, to a pigment layer 2. Moreover, you may also add resins, such as acrylic resin, polycarbonate resin, polyester resin, and polyvinyl alcohol, if needed. It is more desirable to use the wet process which is made to dissolve the mixture of the cyanine system coloring matter which is this invention, an oximido diphenylamine derivative, and a bisphenyl dithiol complex 1 to 10% in the solvent of ketone systems, such as Cellosolve systems, such as alcoholic systems, such as a methanol and ethanol, a methyl Cellosolve, and an ethyl Cellosolve, an acetone, and a methyl ethyl ketone, and forms membranes by the spin coat method, although a pigment layer 2 can be formed by dry processes, such as vacuum deposition and a spatter, As for composition of the component which constitutes a pigment layer, it is desirable for 60 - 90 % of the weight and an oximido diphenylamine derivative to be [ for 1 - 39 % of the weight and a bisphenyl dithiol complex ] 1 - 39 % of the weight for cyanine system coloring matter. the thickness of a pigment layer -- 300-3000A (angstrom) -- desirable -- further -- 500-2000A are more desirable

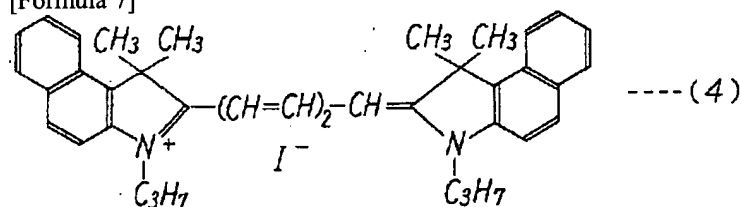
[0027] A reflecting layer 4 can use the alloy which made the principal component arbitrary reflection nature matter or such material, such as gold, silver, copper, and aluminum.

[0028] A protective layer 5 can use organic materials, such as inorganic material, such as SiO, SiN, and AlN, and photoresist material.

[0029] The cyanine system coloring matter 12 weight section shown in the example 1 following structure expression (4), the oximido diphenylamine derivative 4 weight section shown in the following structure expression (5), and the bisphenyl dithiol complex 4 weight section shown in a structure expression (6) were dissolved in the mixed solvent of the 1 and 2-dichloroethane 240 weight section and the ethyl Cellosolve 240 weight section. After filtering the obtained solution with a 0.5-micrometer filter, it applied to the polycarbonate substrate by which the preformat pattern was formed in one side in the shape of irregularity with the spin coat, and the pigment layer (record layer) of 100nm of thickness was formed. The laminating of the gold was carried out by sputtering on the pigment layer, and the reflecting layer of gold of 80nm of thickness was formed. The protective layer of 3 micrometers of thickness was formed by ultraviolet-rays hardening resin on the reflecting layer, and the added-a postscript type optical disk was obtained (optical disk A).

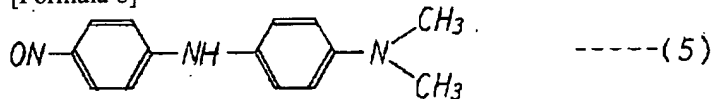
[0030]

[Formula 7]



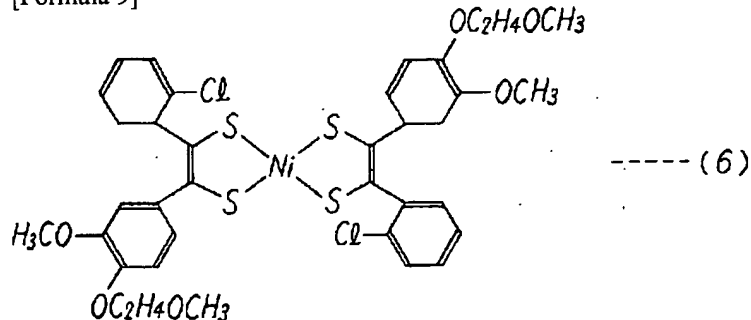
[0031]

[Formula 8]



[0032]

[Formula 9]



[0033] The write once optical disk was produced like the example 1 except having dissolved the cyanine system coloring matter 14 weight section of a structure expression (4) and the oximido diphenylamine derivative 3 weight section of a structure expression (5) which were used in the example 2 example 1, and the bisphenyl dithiol complex 3 weight section of a structure

expression (6) in the mixed solvent of the 1 and 2-dichloroethane 240 weight section and the ethyl Cellosolve 240 weight section (optical disk B).

[0034] The write once optical disk was produced like the example 1 except having dissolved the cyanine system coloring matter 16 weight section of a structure expression (4) and the oximido diphenylamine derivative 2 weight section of a structure expression (5) which were used in the example 3 example 1, and the bisphenyl dithiol complex 2 weight section of a structure expression (6) in the mixed solvent of the 1 and 2-dichloroethane 240 weight section and the ethyl Cellosolve 240 weight section (optical disk C).

[0035] The write once optical disk was produced like the example 1 except having dissolved the cyanine system coloring matter 20 weight section of the structure expression (4) used in the example of comparison 1 example 1 in the mixed solvent of the 1 and 2-dichloroethane 240 weight section and the ethyl Cellosolve 240 weight section (optical disk D).

[0036] The write once optical disk was produced like the example 1 except having dissolved the cyanine system coloring matter 16 weight section of a structure expression (4) and the oximido diphenylamine derivative 4 weight section of a structure expression (5) which were used in the example of comparison 2 example 1 in the mixed solvent of the 1 and 2-dichloroethane 240 weight section and the ethyl Cellosolve 240 weight section (optical disk E).

[0037] The write once optical disk was produced like the example 1 except having dissolved the cyanine system coloring matter 16 weight section of a structure expression (4) and the bisphenyl dithiol complex 4 weight section of a structure expression (6) which were used in the example of comparison 3 example 1 in the mixed solvent of the 1 and 2-dichloroethane 240 weight section and the ethyl Cellosolve 240 weight section (optical disk G).

[0038] Weight % of the additive (an oximido diphenylamine derivative and/or bisphenyl dithiol complex) used when manufacturing the record layer (pigment layer) of write once optical disk A-G obtained as mentioned above, and the additive in a record layer was collectively shown in Table 1. NDA shows an oximido diphenylamine derivative among Table 1, and BPD shows a bisphenyl dithiol complex.

[0039] Subsequently, such optical disk A-G was left for 100 hours under 65 temperature, 80% of relative humidity, and the illuminance 50000Lx (xenon lamp) environment. The protective coat and reflecting layer of a disk were exfoliated after 100-hour exposure, the white light was irradiated and the absorbance in the wavelength of 680nm of each disk was measured. The rate (rate of change) of change of the absorbance before and behind exposure of 500 hours of each disk is shown in Table 2.

[0040]

[Table 1]

Disk No. Additive Additive content Example 1 A NDA+BPD 40% Example 2 B NDA+BPD 30% Example 3 C NDA+BPD 20% Example 1 of comparison D Make. 0% Example 2 of comparison E NDA 20% Example 3 of comparison F BPD 20%

[0041]

[Table 2]

Disk No. Additive content Absorbance rate of change (%) Example 1 A 40% 8.2 Example 2 B 30% 10.4 Example 3 C 20% 25.0 Example 1 of comparison D 0% 95.0 Example 2 of comparison E 20% 51.7 Example 3 of comparison F 20% 72.6 [0042] The optical disk of examples 1-3 has the small rate of change of an absorbance as compared with the examples 1 and 2 of comparison, and it turns out that it can be equal also to optical prolonged irradiation so that clearly from Table 2. It turns out especially that the lightfastness of optical disk C of an example 3 of a record layer is improving remarkably rather than the case where an oximido diphenylamine derivative and a bisphenyl dithiol complex are independently used as compared with the examples 2 and 3 of comparison.

[0043]

[Effect of the Invention] Since the optical recording medium of this invention was used combining the oximido diphenylamine derivative and the bisphenyl dithiol complex as an additive of the record layer which has an organic coloring matter, it can improve remarkably the lightfastness of an organic coloring matter, especially cyanine system coloring matter, and, so, is an optical recording medium excellent in shelf life and endurance.

---

[Translation done.]